

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 38 10820 A1**

②1 Aktenzeichen: P 38 10 820.8
②2 Anmeldetag: 30. 3. 88
④3 Offenlegungstag: 12. 10. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C 04 B 35/00

C 04 B 35/58
B 32 B 18/00
C 09 K 3/10
F 16 J 15/34
// B28B 1/26

DE 38 10820 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst CeramTec AG, 8672 Selb, DE

⑦2 Erfinder:
Ciccarelli, Mario; Schelter, Heinrich, Dipl.-Ing. (FH),
8672 Selb, DE

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von Gleitkörpern mit Hohlkammern**

Bei einem Verfahren zur Herstellung von keramischen Gleitkörpern mit Hohlkammern aus einem grünen, massiven Grundkörper und einem Hohlkammern aufweisenden grünen Folienkörper werden der grüne Folienkörper und der grüne, massive Grundkörper zusammenlaminiert, aus dem so erhaltenen grünen Körper die organischen Bestandteile ausgeheizt bzw. die organischen Bestandteile verkocht. Anschließend wird der Körper gebrannt bzw. siliziert. Erfindungsgemäß wird der grüne massive Grundkörper aus dem keramischen Grünmaterial des Folienkörpers hergestellt, insbesondere aus Folienresten, die bei der Herstellung des Hohlkammern aufweisenden grünen Folienkörpers anfallen. Die Folienreste können in einer Mühle zu Pulver zerkleinert werden.

DE 38 10820 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gleitkörpers aus einem keramischen Material, insbesondere aus Si/SiC, für Gleitanordnungen, insbesondere für Gleitringdichtungen.

5 Axiale und radiale Gleitringdichtungen dienen in der Regel zur Abdichtung von umlaufenden Maschinenteilen gegen flüssige oder gasförmige Medien und weisen meist einen feststehenden und einen umlaufenden Gleitring auf, die mit einem Federelement gegeneinander gedrückt werden. Die Gleitringe bilden einen Dichtspalt, in dem die Gleitflächen der Gleitringe sich gegenüberliegend angeordnet sind. Im Betrieb der Dichtung soll sich im Dichtspalt ein flüssiges Dichtmittel befinden, das unter Druckgefälle steht. Für schwierige Abdichtungsfälle, z.B. 10 bei Maschinen mit einem sehr hohen oder sehr niedrigen Innendruck, können beispielsweise axiale Gleitringdichtungen eingesetzt werden, die eine hydrostatisch-hydrodynamische Dichtung gewährleisten und gleichzeitig die Gleitringdichtung entlasten.

Dies wird erreicht durch Einbringen sogenannter Hydrodynamisierungsvertiefungen in den Gleitring (DE-AS 14 75 621 und DE-B 29 28 504). Bei hohen Drücken und Temperaturen sind besondere Maßnahmen zur Kühlung 15 der Gleitringe erforderlich. In diesem Zusammenhang ist es bekannt, Kühlmittelkanäle in Gleitringkörpern vorzusehen, die von einem Kühlmittel durchströmt werden (CH-B 4 13 522). Sowohl das Einbringen von Hydrodynamisierungsvertiefungen als auch von Kühlmittelkanälen ist insbesondere bei keramischen Gleitringdichtungen sehr schwierig und aufwendig und nur mit erheblichem Aufwand möglich. Dieses Problem konnte dadurch gelöst werden, daß man den keramischen Gleitring mit komplizierter Innenstruktur aus einzelnen sogenannten 20 "Grünfolien" aufbaut, in die die gewünschten Kanäle, Löcher, Vertiefungen etc. bereits beispielsweise durch Ausstanzen eingebracht sind, und den geschichteten Gleitring dann in bekannter Weise zum fertigen, kompakten Körper brennt. Ein solches Verfahren ist beispielsweise beschrieben in der EP-A 00 92 716. Jedoch weist dieses Verfahren insbesondere dann Nachteile auf, wenn ein Gleitkörper sowohl aus einem massiven Grundkörper als auch aus einem in "Folientechnik" erstellten Teil zusammengesetzt und zu einem fertigen Körper 25 gebrannt wird: An der Laminierstelle zwischen massivem Grundkörper und "Folienkörper" entsteht aufgrund nicht idealer Zusammensetzung der beiden Teile eine Schwachstelle; an der der Gleitkörper im späteren Einsatz oder — bei Verwendung von SiC — schon beim Silizieren auseinanderbrechen kann. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die keramische Masse für die beiden Teile unterschiedlich aufbereitet wird, daß beispielsweise der Anteil der organischen Bestandteile in dem Folienkörper größer ist, als in dem massiven 30 Grundkörper, der meist trockengepreßt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, Gleitkörper mit komplizierter Innenstruktur aus einem massiven Grundkörper und einem Folienkörper herzustellen, wobei die Laminierstelle zwischen diesen beiden Körpern so gut ist, daß der Gleitkörper weder beim Silizieren noch im Betrieb an dieser Stelle bricht, wodurch die Bauteilzuverlässigkeit erheblich gesteigert wird.

35 Diese Aufgabe wird gelöst durch

Ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Gleitkörpern mit Hohlkörpern aus einem grünen, massiven Grundkörper und einem hohlkammeraufweisenden grünen Folienkörper, wobei der grüne Folienkörper 40 und der grüne, massive Grundkörper zusammenlaminiert werden, aus dem so erhaltenen grünen Körper die organischen Bestandteile ausgeheizt bzw. die organischen Bestandteile verkocht werden und der Körper dann gebrannt bzw. siliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der grüne massive Grundkörper aus dem keramischen Grünmaterial des Folienkörpers hergestellt wird.

Unter einem keramischen Gleitkörper mit Hohlkammern werden Gleitkörper, insbesondere Gleitringe verstanden, in deren Innern sich Hohlräume befinden, wodurch im Betrieb hydrodynamische Vertiefungen auf der 45 Gleitfläche entstehen oder in deren Innern sich Löcher, konzentrische Kammern oder dergleichen befinden. Gleitringe mit solch kompliziertem Innenaufbau sind beispielsweise in der EP-A 00 92 716 beschrieben. Als keramische Materialien kommen z.B. in Betracht: siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid (Si/SiC), Aluminiumoxid, Glaskeramik, Hartstoffe wie Wolframcarbid, Hartmetalle, Sintermetalle oder Graphit, insbesondere siliziuminfiltriertes Siliziumcarbid. Für Folienkörper besonders vorteilhaft sind Keramikfolien, die z.B. in der DE-AS 50 23 57 625, US 38 70 776 oder der EP-A 00 36 435 beschrieben werden.

Die Herstellung von kompliziert geformten Formkörpern, insbesondere Folienkörpern in Gestalt von Gleitringen ist beispielsweise beschrieben in der EP-A 00 92 716. Dabei werden die Grünfolien nach allgemein bekannten Methoden durch Vergießen eines Schlickers auf einem Band hergestellt. Die Schlicker bestehen aus 55 entsprechenden keramischen Pulvern, die mit organischen Bindemitteln, Dispergier- und Verdünnungsmitteln und ggf. Weichmachern und Hilfsmitteln wie Ölen, vermischt werden. Die vorgetrockneten Grünfolien werden geschnitten und aus den entstandenen Karten die gewünschten Formen z.B. Ringe ausgestanzt. In diese ausgestanzten Formen können dann wiederum die nötigen Löcher, Ringsegmente oder beliebige andere Ausnehmungen eingestanzte oder geprägt werden.

Die ausgestanzten bzw. geprägten Folien werden dann zu einem Gleitkörper aufgebaut, wobei das Zusammenlaminiere der Einzelschichten mit Hilfe einer Laminierpresse erfolgt. Bei dem Laminierungsvorgang verwendet man eine Preßvorrichtung. Der angewendete Preßdruck richtet sich nach dem Organikgehalt und der Art der Laminierhilfsmittel. Für den Laminierungsvorgang benutzt man entweder eine keramische Paste, die vorzugsweise einen keramischen Füllstoff enthält oder rein organische Klebemittel, welche durch Siebdrucken, 65 Spraysen oder Rollen aufgetragen werden. Die Anwendung des Laminierungsmittels bringt mehrere Vorteile mit sich, so werden niedrige Drucke beim Laminierungsvorgang ermöglicht, wodurch eine Verformung der Hohlkammern vermieden wird. Weiterhin wird die Welligkeit der Folien ausgeglichen.

Der massive grüne Grundkörper, der später zusammen mit dem Folienkörper den fertigen grünen Gleitkörper

per ergibt, wird nun erfindungsgemäß aus dem gleichen keramischen Grünmaterial hergestellt, aus dem auch der Folienkörper hergestellt wird, d.h., der Schlicker für den grünen massiven Grundkörper hat dieselbe Zusammensetzung wie der Schlicker für die Folien und wird auch unter identischen Bedingungen vorgetrocknet. Insbesondere die organischen Bestandteile der Folienmassen und der Massen für den grünen massiven Grundkörper sollen chemisch und mengenmäßig nahezu identisch sein.

Es war völlig unerwartet, daß sich aus diesem Folienmaterial die grünen massiven Grundkörper pressen lassen, da der Fachmann annehmen mußte, daß der Anteil der organischen Bestandteile in den Folienmassen zu groß ist, um daraus massive Grundkörper direkt zu pressen. Üblicherweise muß beispielsweise beim Trockenpressen der organische Anteil geringer sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist deshalb besonders wirtschaftlich, weil Folienreste verwendet werden können, die beim Ausstanzen der verschiedenartigen Formen aus den Grünfolien, die für den Aufbau des hohlkammernaufweisenden Folienkörpers dienen, anfallen.

Diese Folienreste werden beispielsweise in einer Schlagmühle zermahlen und auf Korngrößen von 40–400 µm abgesiebt. Das Pulver wird dann in einer Presse z.B. eine Trockenpresse oder durch isostatisches Pressen in die Form des grünen massiven Grundkörpers, beispielsweise eines Gleitrings, gebracht. Bevorzugt wird das Pulver trocken gepreßt bei Drücken von 1500 bis 2000 bar, bevorzugt 1600 bis 1800 bar, wobei der Preßdruck in diesem Bereich so gewählt wird, daß die "Gründichte" des massiven Grundkörpers der "Gründichte" des Folienmaterials entspricht.

Der so erhaltene Grundkörper kann, sofern erforderlich, beispielsweise durch Drehen, Fräsen, Bohren oder Sägen nachbehandelt werden, so daß er die gewünschte äußere Kontur erhält.

Auf den so erhaltenen grünen massiven Grundkörper wird nun der Folienkörper auflaminiert. Dies kann — je nach Anforderung — auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So kann zunächst der Folienkörper für sich aufgebaut und dann als Ganzes auf den Grundkörper auflaminiert werden oder es werden zwei Folienkörper getrennt aufgebaut und dann beispielsweise von unten und von oben auf den Grundkörper auflaminiert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Folienkörper durch Auflaminieren von einzelnen Folien auf den Grundkörper aufzubauen. Dieses Auflaminieren auf den Grundkörper kann ebenso von oben und von unten erfolgen. Das Auflaminieren der Einzelfolien bzw. des oder der Folienkörper auf den massiven Grundkörper geschieht mit Hilfe einer Laminierpresse, wobei als Laminierhilfsmittel keramische Pasten zusammen mit organischen Klebemitteln oder auch rein organische Klebemittel verwendet werden. Solche Pasten sind beispielsweise beschrieben in der EP-A 00 92 716.

Anschließend erfolgt das Ausheizen der organischen Bestandteile bis auf 40–60% des Kunststoffanteils, was eine zusätzliche Rohfestigkeit des aus Folienkörper und massivem Grundkörper aufgebauten Gleitkörpers bewirkt. Damit wird erreicht, daß der "halbgrüne" Gleitkörper gut bearbeitbar ist. Danach erfolgt das Ausheizen der restlichen organischen Bestandteile und das Sintern bzw. Silizieren des Gleitkörpers zwischen 1200 und 2200°C. Eventuell ist noch eine Nachbearbeitung in Form von Schleifen, Läppen und/oder Polieren notwendig.

Die erfindungsgemäß hergestellten gebrannten Gleitkörper sind gekennzeichnet durch

- eine Dicke der Laminierstelle zwischen Folienkörper und massivem Grundkörper von 10–100 µm, bevorzugt von 10–50 µm
- nahezu identische Korngrößen und Korngrößenverteilung (Korngrößenspektrum) des keramischen Materials in dem Folienkörper und in dem massiven Grundkörper.

Da sowohl der Folienkörper als auch der massive Grundkörper aus dem selben Grünmaterial aufgebaut sind und gleiche "Gründichten" und als Folge davon gleiche Schwindung aufweisen, verhält sich der zusammengesetzte — und zusammengesinterte — Gleitkörper vollkommen homogen, d.h. insbesondere an der kritischen Laminierstelle zwischen Folienkörper und massivem Grundkörper treten keine Spannungen mehr auf, die die Bauteilzuverlässigkeit negativ beeinflussen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nunmehr anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

Beispiel

Herstellung eines Gleitrings aus infiltriertem SiC

Für die Herstellung des keramischen Gießschlickers werden

- 90 Gew.-% SiC-Pulver (Körnung: 1–90 µm) und
- 10 Gew.-% Graphitpulver (spez. Oberfläche: 15–25 m²/g)
- 100 Gew.-% feste keramische Masse

mit (die folgenden Gew.-%-Angaben beziehen sich auf 100 Gew.-% feste keramische Masse)

- 24 Gew.-% Ethanol
- 10 Gew.-% Toluol
- 1 Gew.-% Menhaden-Öl
- 8 Gew.-% Polyvinylbutyral
- 5 Gew.-% Palatinol® (= Di-2-Ethylhexylphthalat)

in einer Trommelmühle mit Al_2O_3 -Kugeln 20 Stunden vermischt. Der Schlicker wird dann evakuiert, um eingetragene Luft zu entfernen. Das Verziehen des Schlickers zur Folienherstellung erfolgt auf einem Stahlband nach dem Doctor-Blade Prozess. Die Schlickerzugabe geschieht über einen Gießschuh, wobei die Foliengießstärke über den variablen Spalt am Gießschuh auf 0,8–1,0 mm eingestellt wird. Die Folie wird dann nach Durchlaufen einer Trockenstrecke vom Stahlband abgezogen und zu Karten von 180 mm x 180 mm geschnitten. Aus diesen Karten werden Ringe (1) mit einem Außendurchmesser von 159 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm ausgestanzt (s. Fig. 1). Aus einem Teil dieser Ringe werden dann noch pro Ring 10 Ringsegmente derart ausgestanzt, daß nur noch ein innerer durchgehender Ring mit einer Ringstärke von 3 mm übrigbleibt (segmentierter Ring (2); s. Fig. 2). 5 dieser segmentierten Ringe (2) werden nun nach Auftragen einer Laminierpaste (Laminierhilfsmittel) so übereinandergestapelt, daß jeweils die einzelnen Ringsegmente übereinander zu liegen kommen. Als Laminierhilfsmittel wird eine Paste folgender Zusammensetzung verwendet:

- 90 Gew.-% SiC (Körnung: 1–60 μm) und
 10 Gew.-% Graphit (spez. Oberfläche: 15–25 m^2/g)
 100 Gew.-% feste keramische Masse

vermischt mit (die folgenden Gew.-%-Angaben beziehen sich auf 100 Gew.-% feste keramische Masse)

- 50 Gew.-% ungesättigter Alkohol (α -Terpinol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$))
 70 Gew.-% Polyvinylbutyral
 20 Gew.-% Weichmacher (Palatinol).

Der Aufdruck der Paste auf die segmentierten Ringe erfolgt im Siebdruckverfahren. In einer Laminierpresse werden die Ringscheiben dann bei einem Druck von 1–5 bar zwischen Raumtemperatur und 80°C zusammengepreßt. Dieses segmentierte Ringpaket wird mit einer ringförmigen Einzelfolie (1) abgedeckt, die ebenfalls auflaminiert wird.

Zur Herstellung des massiven Grundkörpers werden Folienschnitzel, die beim Ausstanzen der Ringe und Segmente angefallen sind, in einer Schlagmühle zerkleinert und auf 40–400 μm abgesiebt. Das resultierende Pulver hat folgende Korngrößenverteilung:

zwischen 400 und 315 μm	1,06 Gew.-%
zwischen 315 und 250 μm	1,31 Gew.-%
zwischen 250 und 200 μm	1,67 Gew.-%
zwischen 200 und 100 μm	0,97 Gew.-%
zwischen 100 und 80 μm	17,67 Gew.-%
zwischen 80 und 63 μm	26,97 Gew.-%
zwischen 63 und 50 μm	33,16 Gew.-%
zwischen 50 und 40 μm	10,81 Gew.-%
zwischen 40 und 20 μm	3,13 Gew.-%
zwischen 20 und 1 μm	3,25 Gew.-%

Dieses Pulver wird in einer Trockpresse bei einem Druck von 1500 bar zu einem massiven Ring (3) (s. Fig. 3) mit folgenden Abmessungen gepreßt:
 Innendurchmesser 100 mm,
 Außendurchmesser 159 mm,
 Dicke 24,5 mm.

Auf diesen massiven Ring wird der oben beschriebene Folienring auflaminiert wobei wie oben beschrieben verfahren wird (Aufbringen der Laminierpaste, Auflaminieren des Ringpakets in einer Laminierpresse bei 1–5 bar). Der Grünkörper erhält dabei die in Fig. 3 dargestellte Form.

Anschließend wird der Grünkörper zunächst bei ca. 180°C ausgeheizt, wobei sich ein Teil der organischen Bestandteile verflüchtigt. Der so erhaltene "Halbgrünkörper" wird mit Diamantwerkzeugen überdreht. Dann erfolgt der zweite Ausheizschritt bei einer Temperatur von 180–300°C und anschließend das Silizieren bei 1600°C, wobei sich aus dem im Körper vorhandenen Kohlenstoff sekundäres SiC bildet und die offenen Poren mit Silicium gefüllt werden. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist ein homogener, einstückiger Gleitring, der sich durch eine gleichmäßige Festigkeit auszeichnet. Der Gleitring wird dann noch – je nach Verwendung – geschliffen, geläppt und/oder poliert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Gleitkörpern mit Hohlkörpern aus einem grünen, massiven Grundkörper und einem hohlkammernaufweisenden grünen Folienkörper, wobei der grüne Folienkörper und der grüne, massive Grundkörper zusammenlaminiert werden, aus dem so erhaltenen grünen Körper die organischen Bestandteile ausgeheizt bzw. die organischen Bestandteile verkocht werden und der Körper dann gebrannt bzw. siliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der grüne massive Grundkörper aus dem keramischen Grünmaterial des Folienkörpers hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der grüne massive Grundkörper aus Folienre-

sten, die bei der Herstellung des hohlkammernaufweisenden grünen Folienkörpers anfallen, hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Bestandteile des grünen massiven Grundkörpers chemisch und mengenmäßig mit denen des grünen Folienkörpers identisch sind.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des keramischen Materials des grünen massiven Grundkörpers und des grünen Folienkörpers identisch sind.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienreste in einer Mühle zu pulverförmiger Konsistenz zerkleinert werden und daß der massive grüne Grundkörper aus diesem Pulver gepreßt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folienreste auf Korngrößen von 40–400 µm zerkleinert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Preßdruck bei der Herstellung des grünen massiven Grundkörpers aus den pulverförmigen Folienresten 1500 bis 2000 bar beträgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien nacheinander auf den grünen massiven Grundkörper auflaminiert werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der grüne Folienkörper aus einzelnen Folien aufgebaut wird und anschließend der grüne Folienkörper auf den massiven grünen Grundkörper auflaminiert wird.

10. Gleitkörper, erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Laminierstelle zwischen Grundkörper und Folienkörper nach dem Brennen bzw. Silizieren 10–100 µm dick ist und daß die Korngröße und Korngrößenverteilung in dem massiven Grundkörper und dem Folienkörper — sowohl im Grünkörper als auch im gebrannten Gleitkörper — identisch sind.

3810820

12x

Fig. 1

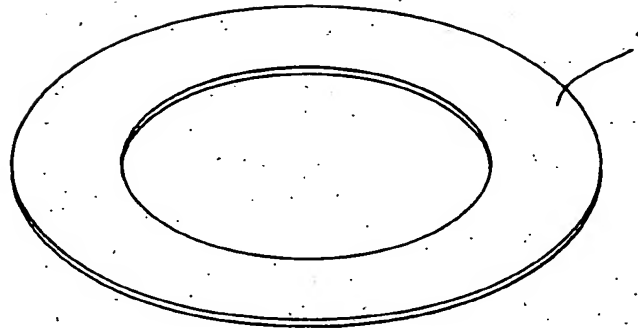


Fig. 2

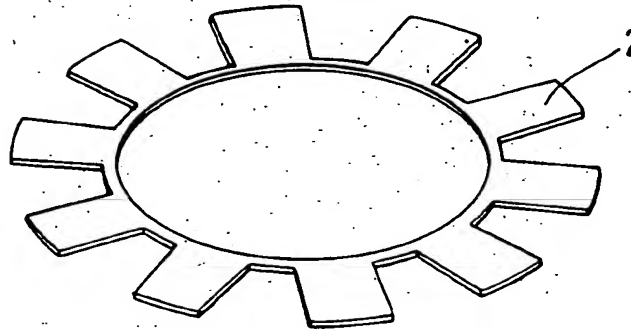


Fig. 3

